

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
MINISTÈRE  
DU DÉVELOPPEMENT INDUSTRIEL  
ET SCIENTIFIQUE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



⑪ 1.580.935

# BREVET D'INVENTION

- ②① N° du procès verbal de dépôt ..... 151.560 - Paris.  
②② Date de dépôt ..... 13 mai 1968, à 15 h 14 mn.  
Date de l'arrêté de délivrance ..... 4 août 1969.  
④⑥ Date de publication de l'abrégé descriptif au  
*Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle.* 12 septembre 1969 (n° 37).  
⑤① Classification internationale ..... C 08 g 53/00//D 06 n.

⑤④ **Matières poromères synthétiques.**

⑦② Invention :

⑦① Déposant : Société dite : UNIROYAL, INC. Constituée selon les lois de l'État de New Jersey,  
USA, résidant aux États-Unis d'Amérique.

Mandataire : Simonnot, Rinuy, Simonnot, Santarelli.

③① Priorité conventionnelle :

③② ③③ ③① *Brevet déposé aux États-Unis d'Amérique le 18 mai 1967, n° 639.327 au nom  
de Algis Bernardas Brazdzionis.*

La présente invention se rapporte à une matière poromère et à un procédé de fabrication d'une telle matière.

Ces dernières années on a fabriqué un certain nombre de matières poromères synthétiques qui toutes se proposent d'imiter d'au-  
5 si près que possible le cuir naturel pour ce qui concerne ses quali-  
tés de "respiration", de ductilité, de souplesse, de main et d'apti-  
tude à prendre un fini séduisant. Le succès en a été variable et ces  
matières exigent généralement des procédés de fabrication qui ne sont  
pas particulièrement simples ou économiques.

10 Le procédé selon l'invention de fabrication de matière po-  
romère consiste à préparer une solution d'un polymère normalement  
solide et filmogène dans un solvant organique volatil, à dissoudre  
du gaz sous pression dans la solution puis à pulvériser la solution  
sur une surface réceptrice, la solution étant maintenue sous pres-  
15 sion jusqu'au moment de la pulvérisation où elle entre dans une zone  
à pression plus faible de sorte que le gaz s'échappe de la solution  
sous forme de bulles dans les particules de solution pulvérisées,  
ces particules, quand elles se déposent sur la surface réceptrice,  
éprouvent une coalescence ou un fusionnement partiel en formant une  
20 feuille microporeuse cohérente.

Le procédé selon l'invention présente une manière commode  
et économique de fabriquer une matière poromère qui ne comporte pas  
le toucher grossier et l'impression rêche des autres produits. La  
matière selon l'invention est constituée de cellules plus fines, est  
25 plus douce et possède une densité plus faible que les autres substi-  
tuts du cuir et une résistance à la traction élevée même quand elle  
n'est pas renforcée par une contre-couche en étoffe. De plus, cette  
matière a un rapport résistance/poids élevé, une bonne "respiration"  
et une bonne uniformité, un allongement élevé et elle est suscepti-  
30 ble d'être mise sous différentes formes. La résistance à l'abrasion,  
la résistance au déchirage et l'aptitude à la couture sont également  
bonnes.

De préférence, les particules pulvérisées de solution sont  
atomisées avant dépôt sur la surface réceptrice en dirigeant un cou-  
35 rant d'air dans la zone de particules pulvérisées, le courant d'air  
ayant une plus grande vitesse que celle des particules pulvérisées.

Il est commode d'accumuler un certain nombre de couches  
successives sur la surface réceptrice à l'aide d'aspersions répétées  
en modifiant les conditions de pulvérisation au cours du dépôt des  
40 différentes couches de manière à déposer d'abord une matière relati-  
vement dense et non fibreuse sur la surface réceptrice, puis sur cet-  
te matière dense une couche moins dense et plus fibreuse.

On obtient ainsi un produit dont la face initiale ou  
"grain" est plus dense que la dernière face, moins dense et consti-

tuant le côté "chair".

L'augmentation de la distance entre le pistolet pulvérisateur et la surface de la cible favorise la formation d'un dépôt moins dense et plus fibreux. La diminution de la viscosité de la solution à une température donnée, ou la diminution de la température à une viscosité donnée, favorisent également la formation d'un produit plus fibreux. La diminution de la pression sur la solution ou la réduction de la quantité de gaz dissous dans la solution tendent de même à augmenter la nature fibreuse de la matière déposée. On peut régler l'une quelconque de ces variables ou une association quelconque appropriée de celles-ci pour déterminer le caractère du dépôt.

Comme on l'a dit ci-dessus, on utilise pratiquement dans la mise en oeuvre de l'invention une solution d'un polymère filmogène normalement solide dans un solvant organique volatil. Convient particulièrement les polymères thermoplastiques, spécialement ceux ayant une qualité élastomère (élastoplastiques ou thermoplastiques) comme les polyuréthanes élastomères thermoplastiques. Ces matières se trouvent dans le commerce et peuvent être décrites comme des produits de réaction d'un polyol polymère comme un glycol (par exemple un polyester-glycol ou polyéther-glycol) avec un polyisocyanate organique, usuellement un diisocyanate, fréquemment avec un agent d'allongement de chaîne qui est généralement une matière bifonctionnelle de bas poids moléculaire ayant deux atomes d'hydrogène actifs, comme un glycol ou une diamine. On donne particulièrement la préférence aux polyuréthanes à base de polyéther.

On peut également utiliser des résines vinyliques (par exemple du poly(chlorure de vinyle) spécialement en mélange avec d'autres polymères comme les polyuréthanes ou les copolymères butadiène-acrylonitrile. On peut aussi utiliser des solutions d'autres matières thermoplastiques comme les copolymères à blocs de styrène et de butadiène. D'autres polymères filmogènes comme la nitrocellulose peuvent être présents. On peut éventuellement utiliser des polymères thermodurcissables, c'est-à-dire des matières durcissables ou vulcanisables comme les polyuréthanes thermodurcissables ou les caoutchoucs vulcanisables.

Les solvants utilisés comprennent les liquides organiques volatils inertes classiques usuels susceptibles de dissoudre le polymère particulier ou l'association de polymères utilisés, comme des solvants hydrocarbonés (aliphatiques comme le n-hexane, cycloaliphatiques comme le cyclohexane ou aromatiques comme le benzène ou le toluène) ou des solvants non hydrocarbonés (comme les cétones, éthers, esters, etc, tels la cyclohexanone, l'acétone, la méthyl-éthyl-cétone, l'éther diéthylique, la diméthylformamide,

l'acétate de méthyle et le tétrahydrofuranne) et des mélanges de tels solvants. Peuvent exister avec ces solvants des diluants qui ne sont pas en eux-mêmes des solvants effectifs des polymères. Il peut également y avoir des plastifiants ainsi que des antioxydants, 5 des pigments et tous autres ingrédients de mixtionnage usuels désirés.

Le gaz qui est dissous sous pression dans la solution de polymère filmogène doit, bien entendu, être inerte à l'égard du polymère ou du solvant. Des gaz appropriés comprennent l'air, l'azote 10 et l'anhydride carbonique. Pour dissoudre le gaz dans la solution de polymère, on peut remplir partiellement à l'aide de la solution de polymère un récipient tenant la pression et introduire le gaz sous pression dans l'espace existant au-dessus de la solution. Au bout d'un certain temps de repos (par exemple au bout de quelques 15 heures) la solution a dissous suffisamment de gaz. Pour maintenir le gaz à l'état dissous, on maintient sur la solution la pression jusqu'au moment où on entreprend l'opération de projection par pulvérisation.

Dans le stade suivant du procédé, on envoie un courant de 20 la solution de polymère, contenant du gaz dissous sous pression, dans une zone de pression plus faible que la pression sous laquelle le gaz a été dissous. Ainsi, on peut faire passer un fin courant de la solution de polymère par un orifice ou un passage resserré similaire. Avant d'être envoyée dans ledit orifice la solution de polymère 25 mère est sous une pression suffisante pour maintenir le gaz en solution, et à la sortie de l'orifice la pression est plus faible et en raison de cette brusque réduction de pression le gaz s'échappe de la solution, en formant des bulles dans le fin courant de solution de polymère qui s'écoule.

Le courant de solution de polymère moussé est alors soumis 30 à l'action disruptive d'un courant d'air se déplaçant à grande vitesse relativement à la vitesse de la solution. Ce courant d'air rapide atomise la solution moussée en une pulvérisation de particules de mousse finement divisées desquelles la majeure partie du solvant 35 organique volatil s'évapore rapidement et est entraînée par l'air. La matière pulvérisée a la forme de particules (terme qu'il convient de considérer comme couvrant des gouttelettes, des nodules et des fibres) de mousse dont la forme particulière dépend des conditions de pulvérisation, spécialement de la distance de la buse de pulvérisation à la cible : au voisinage de la cible les particules non 40 fibreuses sous forme de gouttelettes ou de nodules tendent à prédominer ; de plus grandes distances favorisent la formation de particules fibreuses. Les particules de polymère moussé constituant la matière ainsi atomisée comprennent des bulles de gaz à l'inté-

rieur des particules ainsi que de très petites sphères creuses ou de petits globules creux de polymère attachés à l'extérieur des particules. Les cellules formées dans les nodules ou fibres par le gaz s'échappant de la solution sont principalement des cellules fermées.

5 Le polymère atomisé se dépose sur une surface collectrice, dont la nature dépend du produit particulier désiré. Dans la fabrication de feuilles planes de substitut de cuir sans support, la pulvérisation est dirigée sur une surface de support provisoire et appropriée, comme un papier détachable qui peut porter un motif comme la  
10 reproduction en négatif du grain du cuir pour donner ce grain au produit. Si d'autre part on désire obtenir un objet formé - chaussure, botte ou gant - la pulvérisation peut être dirigée sur un moule de forme appropriée. Dans certains cas, il peut être désirable de déposer la pulvérisation sur une matière support qui fait alors partie  
15 de l'objet final, par exemple une étoffe tissée ou tricotée ou une nappe de fibres non tissées ou un morceau bon marché de cuir à grain refendu qui pourrait être désirable pour améliorer la qualité de l'enduit de matière poromère selon l'invention.

La mousse pulvérisée qui se dépose contient encore assez  
20 de solvant pour que la matière soit molle et visqueuse de sorte que les particules déposées se soudent fermement ou fusionnent ensemble aux points de contact en une feuille résistante et autonome. Il reste des vides ou espaces entre les particules aux endroits où elles ne se touchent pas, ces vides et espaces contribuant à la microporosité  
25 de la feuille. Les cellules closes, représentant les bulles de gaz qui sont la cause du moussage du courant liquide de solution de polymère, évitent le toucher plus grossier et l'impression rêche des globules de polymère, associés aux matières fabriquées par pulvérisation d'une solution sans compression préalable au moyen d'air ou  
30 d'un gaz similaire pour dissoudre le gaz dans la solution.

On continue l'aspersion ou pulvérisation jusqu'à accumulation de l'épaisseur désirée de matière poromère. Pour faciliter cette accumulation jusqu'à l'épaisseur désirée en peu de temps, on peut utiliser plusieurs dispositifs de pulvérisation. On peut faire  
35 passer à plusieurs reprises une bande sans fin portant la surface détachable devant un dispositif de pulvérisation un nombre de fois suffisant pour obtenir l'épaisseur voulue, ou faire passer la surface détachable dans des zones successives de pulvérisation en nombre suffisant pour déposer l'épaisseur voulue de matière. On peut  
40 utiliser des dispositifs de va-et-vient effectuant un trajet transversal sur une surface détachable, de manière telle qu'on obtienne un recouvrement régulier d'une large surface à l'aide d'un minimum de dispositifs de pulvérisation. On peut avoir recours aux moyens électrostatiques connus pour que la pulvérisation soit plus efficace.

L'application de la matière initialement pulvérisée qui est en contact avec la surface détachable principalement sous forme de globules ou nodules assure l'obtention d'un produit dont la surface est à grains relativement denses. L'épaisseur augmentant, les  
5 derniers dépôts sont faits principalement sous forme fibreuse de manière à obtenir un dos ou côté chair moins dense et plus souple, semblable au cuir naturel. Dans des cas appropriés, l'ordre peut être inversé, c'est-à-dire que la matière moins dense et plus fibreuse peut éventuellement être déposée en premier, la matière plus dense et moins fibreuse étant déposée ensuite. Cet ordre inverse convient particulièrement aux cas où le support sur lequel l'aspersion  
10 est dirigée va faire partie du produit final.

On laisse en général la matière sous forme de feuille rester sur la surface détachable jusqu'à ce que la majeure partie du solvant résiduel soit évaporée. Après l'avoir enlevée de la forme,  
15 on peut laisser la feuille sécher complètement à l'air.

La feuille microporeuse peut être utilisée comme substitut du cuir pour fabriquer des objets comme des empeignes de chaussures, des gants, etc ; on peut aussi éventuellement stratifier la feuille  
20 sur d'autres matières, notamment des contre-couches d'étoffe tissée ou tricotée ou des nattes de fibres non tissées à l'aide des adhésifs usuels. Par exemple, la feuille poromère peut être stratifiée sur une doublure de chaussure avant la formation d'empeignes. La matière en feuille peut être comprimée à l'aide de chaleur et de pression pour  
25 éventuellement en modifier la densité et la porosité. Elle peut être gaufrée, polie, teinte ou revêtue d'apprêts pour cuir ou d'enduits superficiels par les moyens usuels, par exemple par aspersion. La matière portant un tel enduit "respire" généralement pour ce qui concerne la vapeur d'eau mais elle n'est pas poreuse à un courant d'air.

30 D'une manière générale, la mise en oeuvre de l'invention comprend la dissolution de 100 parties en poids d'un polyuréthane thermoplastique du commerce (du type polyester ou polyéther) dans, par exemple, environ 300 à 700 parties (de préférence environ 400 parties) d'un solvant tel que le tétrahydrofuranne et jusqu'à environ  
35 400 parties (de préférence environ 200 parties) d'un diluant comme l'acétone ou la méthyl-éthyl-cétone, avec jusqu'à environ 40 parties (de préférence environ 20 parties) d'un ou de plusieurs plastifiants par exemple des types phosphate (par exemple phosphate de tricrésyle, phosphate de crésyle et de diphenyle, phosphate d'octyle et de diphenyle), adipate (par exemple adipate de di-butoxyéthyle), phtalate (par exemple phtalate de butyle et de benzyle), ou du type  
40 éther (par exemple l'éther diméthylrique du tétraéthylène-glycol). On peut introduire un antioxydant en quantité allant par exemple jusqu'à environ 10 parties, par exemple environ 2 parties de polycarbodiimide.

- On introduit par exemple un pigment en quantité allant jusqu'à 10 parties environ (base sèche) convenablement sous forme d'une dispersion dans une portion du plastifiant ou dans une solution de nitro-cellulose. Des charges en quantités atteignant environ 20 parties
- 5 sont souvent utiles, par exemple du noir de carbone, des silicates ou des carbonates. Dans de nombreux cas, la teneur en polymère de la solution d'aspersion est d'environ 7 à 25 % en poids, de préférence environ 12 à 15 %, alors que la teneur en solides est souvent comprise entre 5 à 35 % environ en poids, usuellement 15 à 20 %.
- 10 Selon la composition exacte, le type de pistolet, les conditions d'aspersion ou de pulvérisation, etc. La viscosité de la solution est usuellement comprise entre environ 100 et 2000 centipoises et fréquemment entre environ 400 et 600 centipoises.

- Pour dissoudre l'air ou autre gaz inerte dans la solution
- 15 de polymère, on met en contact la solution avec le gaz sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, de préférence une pression manométrique d'au moins 0,7 bar bien qu'on puisse utiliser des pressions supérieures quelconques de 7 à 14 bars et même davantage.

- 20 L'aspersion peut être effectuée aux températures ambiantes ordinaires, par exemple 21°C, mais elle l'est souvent à une température un peu plus élevée, d'environ 27°C ou éventuellement une température encore plus forte atteignant par exemple 65°C et plus.

- Usuellement le pistolet classique fonctionne à un débit
- 25 de 5 à 150 g de solution par minute, de préférence environ 30 à 60 g par minute. L'air atomisant peut être à la température ambiante, par exemple 21°C, ou à une température allant jusqu'à 38°C environ ou plus. L'air atomisant est fréquemment envoyé sous une pression de 1,4 à 5,6 bars, de préférence 2,8 à 4,2 bars. La consommation
- 30 d'air est typiquement de 110 à 850 litres par minute, de préférence environ 280 à 420 litres par minute.

- Dans la pratique on a obtenu des résultats satisfaisants à l'aide d'un pistolet du commerce, le "De Vilbiss AGA P-502" avec
- aiguille AGA 404 G, buse à fluide AV 15 A et coiffe à air N° 758.

- 35 Dans le procédé consistant à faire défiler une surface détachable, sur laquelle une aspersion a été déposée, au delà du pistolet, la vitesse linéaire de la surface, la largeur de celle-ci et la vitesse avec laquelle le pistolet effectue un mouvement transversal au-dessus de la surface ne sont limitées que par des
- 40 facteurs mécaniques mais on peut mentionner qu'on a obtenu de bons résultats en utilisant une surface de 50 cm de large avançant au delà du pistolet à raison de 30 cm par minute et une vitesse transversale du pistolet de 30 cm par seconde. L'éventail dessiné par le pistolet dans un tel arrangement peut être par exemple de 2,5 à

37,5 cm de large (typiquement de 30 cm environ) avec recouvrement de 75 à 100 % de l'éventail (typiquement 95 %), la distance entre la buse du pistolet et la bande sans fin étant de 2,5 à 90 cm, typiquement de 15 à 25 cm.

- 5 On laisse en principe le dépôt formé par l'aspersion sécher sur la bande pendant trente secondes à quinze minutes à 27°C. On effectue ordinairement un séchage ultérieur après avoir détaché la feuille de la bande, usuellement pendant environ vingt-quatre à trente six heures à la température ambiante, ou une température légèrement élevée (27°C) ou pendant un court moment (par exemple cinq minutes) à des températures plus élevées (par exemple 115°C).

Nombre de produits selon l'invention fabriquée comme il a été décrit à partir de polyuréthannes possèdent les propriétés suivantes :

- |    |   |  |
|----|---|--|
|    | Résistance à la traction  | 35 à 84 kg/cm <sup>2</sup>   |
| 15 | Allongement à la rupture  | 250 à 350 %  |
|    | Résistance au déchirage en languette<br>(Essai KK-L-311a N°2111, Federal<br>Specification, Leather, Methods of Sampling<br>and Testing  | 38 à 73 kg/25,4 mm   |
| 20 | Résistance au déchirage par couture<br>(Essai KK-L-311a N° 2151)  | 50 à 100 kg/25,4 mm  |
|    | Résistance à la rupture<br>(Eclatement à la balle de Mullen)  | 36 - 118 kg  |
| 25 | Abrasion Taber  | perte 0,01-0,10<br>g/10 000 cycles   |
|    | Flexion à basse température (échantillon<br>plié 25 x 100 mm, flexion 180°)   | 500 000 cycles et<br>plus à -6°7   |
|    | Vieillissement à l'humidité   | 0 à 50 % de perte<br>de résistance à la<br>traction en 7 jours<br>à 93°C, 100 %<br>d'humidité relative |
| 30 | Transmission de la vapeur d'eau<br>(respiration, méthode Payne cup)   | 600 - 3000 g/h/100m <sup>2</sup>   |
| 35 | La structure physique de la matière pulvérisée varie avec la densité. A une densité relativement basse (par exemple de 0,32) la matière est en grande partie un mélange de fibres de moyenne longueur (jusqu'à 5 cm) et de fibres courtes (plus de 1,25 mm de long environ) avec quelques nodules spongieux, ces éléments étant soudés            |  |
| 40 | par le solvant ou collés ensemble à des points de contact. Dans les matières de densité plus forte (par exemple 0,71) on observe que la matière est principalement constituée de nodules spongieux collés entre eux par une action solvante résiduelle. La gamme intéressante de densités dans la présente invention est de 0,32 à 0,71, mieux de |  |



0,56 à 0,64 pour les empeignes de chaussures

D'une manière générale, la densité de la matière pulvérisée dépend du degré de coalescence particulaire sur le substratum, lequel est lui-même déterminé en grande partie par la quantité de solvant résiduel présente dans les particules de polymère. On peut produire une matière de faible densité en utilisant des rapports élevés d'air à la solution et une évaporation efficace du solvant. Ainsi une faible vitesse de charge de la solution, un volume élevé d'air atomisant, une plus grande distance entre le pistolet et le substratum et un large éventail tendent tous à provoquer une plus grande évaporation du solvant avant le dépôt des particules sur le substratum. Les particules presque sèches tendent à conserver leur forme avec un minimum de coalescence aux points de contact. Réciproquement, une teneur élevée en solvant après le choc sur le support peut provoquer une coalescence presque complète produisant une matière non poreuse de forte densité. On peut faire varier la densité dans une section transversale de feuille donnée en modifiant progressivement la teneur résiduelle en solvant dans le polymère pulvérisé au cours de pulvérisations successives à mesure que se constitue l'épaisseur désirée. Pour de petites variations de densité (par exemple 0,16) ceci s'obtient très facilement par des réglages de l'éventail ; les variations plus grandes peuvent être obtenues en modifiant la distance du pistolet.

Le caractère des particules formées par aspersion dépend souvent principalement du mode d'évaporation du solvant. L'évaporation instantanée du solvant de la surface des particules atomisées tend à provoquer la formation de fibres si la viscosité de la solution est faible ou à former des gouttes si cette viscosité est élevée. D'autre part, quand une partie du solvant s'évapore par "ébullition" dans une particule, on introduit une structure supplémentaire cellulaire ou spongieuse. Cet effet est favorisé par une température élevée de la solution et (ou) une forte pression de charge. Cet effet augmente le caractère moussant ou spongieux résultant de l'utilisation décrite d'une solution de polymère contenant un gaz dissous, qui s'échappe de la solution et se dilate dans les particules à mesure que la pression diminue au cours du dégagement soudain par la buse du pistolet dans l'atmosphère libre.

Des exemples particuliers de mise en oeuvre de l'invention sont décrits ci-après de manière plus détaillée en se référant au dessin annexé.

La figure 1 est une vue schématique partiellement en coupe et partiellement en perspective d'un appareil de mise en oeuvre de l'invention.

La figure 2 est une coupe grossie d'une partie de l'appareil.

La figure 3 est une section transversale à travers la feuille formée.

#### Exemple 1

Dans cet exemple le polymère utilisé est un polyuréthane à base de polyéther thermoplastique vendu couramment dans le commerce ("Royalar A-850") qui est un produit de réaction de 2 moles de poly-tétraméthylène-éther-glycol, 2 moles de 4.4'-diisocyanate de diphenylméthane et 1 mole de 1,4-butane-diol. On ajoute une dispersion de pigment, formée de 15 parties en poids de noir de carbone, 15 parties de nitrocellulose (1/2 sec. RS), 7 parties d'alcool éthylique, 24 parties d'acétate d'éthyle et 39 parties de toluène. On prépare la solution suivante :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Quantités</u> <u>(parties en poids)</u>
15	Polyuréthane	283,0
	Dispersion de pigment	3,0
	Tétrahydrofuranne	1914

Cette solution a une teneur en solides de 13 % et une viscosité Brookfield de 2000 cp (broche N° 4, 20 t/min.)

Se référant au dessin et en particulier à la figure 1, on place la solution de polymère 10 dans un réservoir à pression 11 muni d'un agitateur 12. On entretient une pression d'air de 2,1 bars par un conduit 14 dans l'espace situé au-dessus de la solution agitée pendant vingt-quatre heures ; la solution est alors essentiellement saturée d'air, c'est-à-dire que l'air dissous est essentiellement en équilibre avec l'air sous pression existant dans l'espace au-dessus de la solution. La pression est alors portée dans le réservoir à 4,2 bars en vue de la pulvérisation à l'aide d'un pistolet à va-et-vient 13. La pression de l'air fourni par un tuyau souple 16 au pistolet est de 4,2 bars et la consommation d'air de 425 litres par minute. La solution est pulvérisée à raison de 46 grammes par minute. La surface réceptrice est une bande transporteuse sans fin portant un enduit de démoulage 15 dont la circonférence est de 1,50 m et de 50 cm de large se déplaçant à raison de 30 cm par minute, soit 5 cm par seconde. Un circuit complet de la bande sans fin est considéré comme une passe. Le pistolet exécute un mouvement de va-et-vient sur une distance de 45 cm (90 cm par cycle) à une vitesse de 30 cm par seconde soit un cycle de trois secondes.

Selon la figure 2, à mesure que le courant de solution 10 sort du conduit à fluide de la buse de pulvérisation la pression tombe immédiatement, ce qui provoque le dégagement des gaz dissous dans la solution de polymère et crée un courant de mousse 17. En même temps un courant d'air 18 envoyé dans le pistolet agit sur le courant de solution sortant d'une manière telle que la pul-

vérisation 20 sortant de la buse prend la forme de particules qui ont la forme de globules ou nodules et/ou de fibres ou fibroïdes, selon les conditions de pulvérisation, la vitesse d'évaporation du solvant, etc.

5 Dans la première passe la distance entre la buse de pulvérisation et la surface détachable est de 83 mm. A chaque passe successive cette distance augmente de 17 mm ; à la huitième passe la distance est de 200 mm. L'angle de pulvérisation est de 74° et la largeur de l'éventail (c'est-à-dire du motif d'aspersion) dépend de  
10 la hauteur du pistolet comme le montre ce qui suit :

Hauteur du pistolet, mm	50	100	150	200
Largeur de l'éventail, mm	75	150	225	300

Le degré de recouvrement du motif de pulvérisation dans les passes successives dépend de la largeur de l'éventail comme le montre

15 ce qui suit :

Largeur de l'éventail, mm	50	75	150	300
Recouvrement, %	70	80	90	95

Le tableau suivant montre l'épaisseur de la matière déposée à chaque passe à mesure qu'on augmente progressivement la distance du  
20 pistolet à la cible.

Passe N°	Distance (mm) du pistolet à la cible	Epaisseur déposée par passe (microns)	Densité du dépôt à chaque passe
1	83	57,5	0,752
25 2	100	65,0	0,656
3	117	72,5	0,576
4	133	82,5	0,512
5	150	97,5	0,432
6	167	107,5	0,384
30 7	183	120,0	0,352
8	200	145,0	0,288

Après la dernière passe on arrête la pulvérisation et on sèche la matière en feuille ainsi obtenue pendant cinq heures à la température ambiante sur la bande transporteuse. On détache la ma-  
35 tière de la bande et on poursuit le chauffage pendant vingt-quatre heures à la température ambiante.

Selon la figure 3 le produit 22 est relativement dense (0,720) et possède une structure spongieuse dans les couches déposées au début 23 (côté grain) formées contre le substratum détachable, et cette structure devient progressivement moins dense (0,540  
40 à 0,320) et plus fibreuse dans les dernières couches 24 (côté chair). Les propriétés de la feuille finale sont les suivantes :

	Epaisseur de la feuille	750 microns
	Poids de la feuille	240 grammes
	Densité globale	0,4528
	Résistance à la traction	70 kg/cm <sup>2</sup>
5	Allongement	250 %
	Déchirage à la languette	50 kg/25,4 mm
	Déchirage au piquage	67 kg/25,4 mm
	Résistance à la rupture	68 kg
10	Abrasion Taber	0,05 g/1000 révolutions
	Flexion à basse température	50 000 cycles à -29°C
	Vieillissement à l'humidité	Perte de 10% de la résistance à la traction
	Absorption d'eau	30 % en volume
15	Transmission de vapeur humide	16 g/heure/m <sup>2</sup>

- Le produit a la main, le toucher, l'aspect et les qualités du cuir. L'examen au microscope révèle que les gouttelettes et les fibroïdes spongieux, qui sont fusionnés ou soudés par le solvant aux points de contact avec formation d'une matière cohérente en
- 20 feuille, sont à cellules internes, qui sont closes en majeure partie. La microporosité du produit est une conséquence des minuscules espaces existant entre les gouttelettes spongieuses et les fibroïdes.

- Si on opère comme dans cet exemple sans exercer de pression préalable sur la solution pour y dissoudre de l'air sous pression, le produit est d'un toucher grossier et on peut sentir à la
- 25 main des globules rêches de polymère. La densité est un peu plus élevée (0,504) et la transmission de vapeur humide est de 20 g/heure/m<sup>2</sup>.

#### Exemple 2

- 30 On opère dans cet exemple comme dans l'exemple 1 sauf que le polyuréthane usuel du commerce utilisé ("Estane 5640 x 071") est à base de polyester, savoir le polyester 1,4-butane-diol/acide adipique au lieu d'un polyéther comme dans l'exemple 1. La composition de la solution est la suivante :

35	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
	Polyuréthane	356,4
	Dispersion de pigment	3,6
	Tétrahydrofurane	1260
	Acétone	630

- 40 La teneur en solides de la solution est d'environ 16 %, la viscosité de 1400 cp. Après dissolution d'air dans la solution comme dans l'exemple 1 on commence à pulvériser dans les conditions décrites dans l'exemple 1, le débit de la solution étant de 50 g par minute. La distance entre le pistolet et la surface détachable

est augmentée au cours des pulvérisations successives. On effectue huit passes au total, deux passes à chaque distance donnée, selon le tableau suivant :

5	Distance du pistolet mm	Epaisseur déposée par passe, microns	Densité	Nombre de passes
	100	67,5	0,800	2
	125	82,5	0,672	2
	150	105,0	0,544	2
10	200	150	0,368	2

Après séchage comme dans l'exemple 1 la feuille finale possède les propriétés suivantes :

	Epaisseur de la feuille	800 microns
	Poids de la feuille	320 g
15	Densité globale	0,66
	Résistance à la traction	140 kg/cm <sup>2</sup>
	Allongement	300 %
	Transmission de vapeur humide	10 g/heure/mètre carré
	Flexibilité	10 000 à -29°C
20	Vieillissement à l'humidité	Perte de 50 % de résistance à la traction, 7 jours à 93°C, 95 % d'humidité relative

La main, le toucher, l'aspect et les qualités ressemblent  
25 là encore à ceux du cuir.

### Exemple 3

Dans cet exemple, on utilise le polyuréthane à base de polyester de l'exemple 2 et la composition de la solution est la suivante :

30	Polyuréthane	360
	Dispersion de pigment	4,5
	Adipate de dibutoxyéthyle	90,5
	Tétrahydrofuranne	1580
	Acétone	805

35 La teneur en solides est de 16 %, la viscosité est de 550 cp. On dissout de l'air sous pression dans la solution comme dans les exemples précédents et on entreprend les pulvérisations selon un débit de la solution de 44 g par minute en appliquant le procédé des exemples précédents selon le programme qui suit, avec  
40 les résultats consignés dans le tableau ci-après :

	<u>Distance du pistolet mm</u>	<u>Epaisseur par passe, microns</u>	<u>Densité</u>	<u>Nombre de passes</u>
	112,5	60	0,80	2
5	133	75	0,656	3
	167	95	0,532	3
	200	127,5	0,364	3
	Nombre total de passes			11
	Epaisseur de la feuille			1012 microns
10	Poids de la feuille			385 g
	Densité globale			0,544
	Résistance à la traction			70 kg/cm <sup>2</sup>
	Allongement			250 %
	Flexibilité			500 000 et plus à -29°C
15	Cette feuille, cimentée à du molleton enduit de caoutchouc à l'aide d'un ciment caoutchouteux ordinaire, constitue une excellente matière première pour empeignes de chaussures. La transmission de la vapeur humide de la matière est de 2,5 g par heure et par mètre carré.			
20	<u>Exemple 4</u>			
	Polyuréthane de l'exemple 2			285
	Dispersion de pigment			3,3
	Adipate de dibutoxyéthyle			33
	Phosphate de diphenyle et de crésyle			12,7
25	Tétrahydrofuranne			1165
	Acétone			586
	Teneur en solides			16 %
	Viscosité			550 cp
	Débit de la solution			50 g/minute
30	On applique le même procédé que dans les exemples précédents, sauf que la solution (contenant de l'air dissous) est pulvérisée à une distance constante de la cible au lieu que la distance augmente au cours de la pulvérisation.			
	<u>Distance de la buse</u>	<u>Microns par passe</u>	<u>Densité</u>	<u>Nombre de passes</u>
35	150 mm	92,5	0,608	7
	Nombre total de passes			7
	Epaisseur de la feuille			650 microns
	Poids de la feuille			280 g
	Densité globale			0,608
40	Flexibilité			250 000 à -29°C
	Vieillissement à l'humidité			perte de 2 % de résistance à la traction 7 jours, 93°C, 95 % humidité relative

On cimente la matière poromère sur une étoffe du type coutil de manière à obtenir une étoffe solide ayant une surface similaire de celle du cuir. La résistance à la traction de cette étoffe est de  $210 \text{ kg/cm}^2$ , l'allongement de 50 % et la transmission de vapeur humide de 7 g/heure/mètre carré.

#### Exemple 5

Cet exemple est semblable à l'exemple 4 sauf que le polyuréthane utilisé est le polyéther de l'exemple 1.

	Polyuréthane de l'exemple 1	500
10	Noir de fumée	100
	Tétrahydrofuranne	2670
	Acétone	1330
	Teneur en solides	13 %
	Viscosité	1500 cp
15	Débit de la solution	30 g/minute

	Distance du pistolet mm	Epaisseur par passe, microns	Densité	Nombre de passes
	200	117,5	0,24	25
				Nombre total de passes 25
20				Epaisseur de la feuille 2950 microns
				Poids de la feuille 500 grammes
				Densité globale 0,24
				Après séchage la feuille est gaufrée à la presse à $120^\circ\text{C}$ pendant deux minutes ; elle possède alors les propriétés suivantes :
25				Résistance à la traction $196 \text{ kg/cm}^2$
				Allongement 350 %
				Transmission de la vapeur humide $10 \text{ g/heure/m}^2$
				Là encore, la matière a le toucher, la main et la qualité du cuir.

30

#### R E S U M E

A) - Procédé de fabrication d'une matière poromère caractérisé par les points suivants, considérés séparément ou en combinaisons :

1) On prépare une solution d'un polymère filmogène normalement solide dans un solvant organique volatil, on dissout un gaz sous pression dans la solution et on pulvérise la solution sur une surface réceptrice, la solution étant maintenue sous pression jusqu'au moment de la pulvérisation où elle entre dans une zone de pression inférieure de sorte que le gaz s'échappe de la solution en formant des bulles dans les particules pulvérisées de solution lesquelles, quand elles se déposent sur la surface réceptrice, s'agglomèrent partiellement en formant une feuille microporeuse cohérente.

2) Les particules pulvérisées de solution sont atomisées avant dépôt sur la surface réceptrice en dirigeant un courant d'air

à travers les particules pulvérisées, le courant d'air ayant une vitesse supérieure à la vitesse de la pulvérisation.

3) La solution est agitée pendant qu'on y dissout le gaz.

4) La solution est sensiblement saturée de gaz à la pression existante.

5) Le polymère est un élastomère d'uréthane.

6) Le gaz utilisé est l'air.

7) On accumule un certain nombre de couches successives sur la surface réceptrice par aspersions répétées.

8) On modifie les conditions de la pulvérisation au cours du dépôt de différentes couches.

9) La modification est telle qu'on dépose d'abord sur la surface réceptrice une matière non fibreuse relativement dense, puis sur la couche de matière dense une couche de matière moins dense et plus fibreuse.

10) Les conditions de polymérisation sont variées en modifiant la distance entre le point de formation de la pulvérisation et le niveau auquel est déposée la matière pulvérisée.

11) La première couche est déposée sur la surface réceptrice au moyen du dispositif de pulvérisation installé à une distance prédéterminée de la surface réceptrice et des couches successives sont déposées à l'aide dudit dispositif en éloignant progressivement celui-ci de la surface réceptrice de sorte que chacune des couches est moins dense et plus fibreuse que la couche sur laquelle elle est déposée.

B) - Une matière poromère fabriquée par le procédé selon A, caractérisée par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

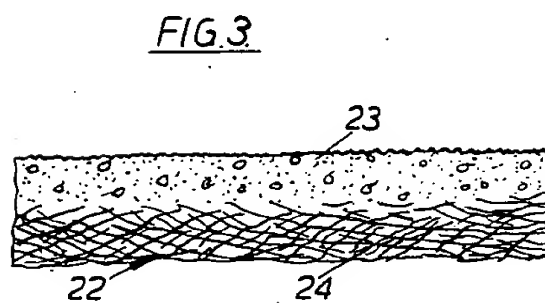
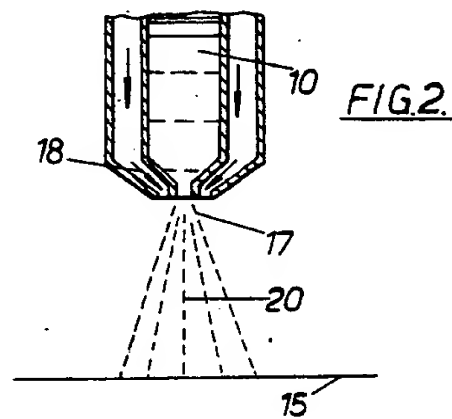
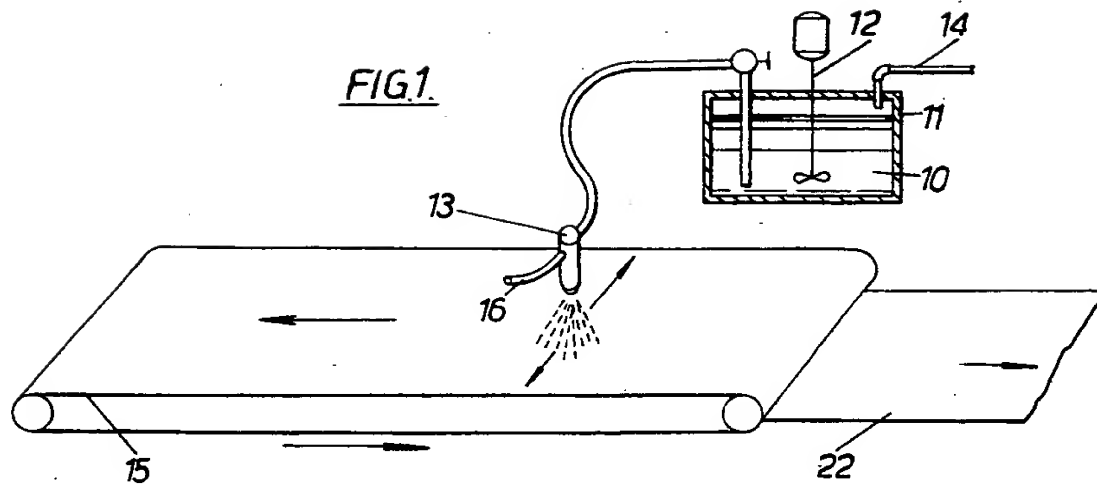
1) Elle est formée d'une feuille d'un polymère filmogène normalement solide sous forme de particules de mousse agglomérées ensemble à des points de contact, les particules contenant des bulles internes.

2) Les particules sont sous forme de nodules et de fibroïdes.

3) La densité de la feuille varie à travers son épaisseur, une des surfaces étant plus dense et ayant une teneur en fibres plus faible que l'autre surface.

4) Le polymère est un élastomère d'uréthane.





**THIS PAGE BLANK (USPTO)**